

平成21年 4月 30日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360384  
 研究課題名 (和文) メタンの新規活性化法とファイン化学変換反応の開発  
 研究課題名 (英文) A Novel Approach of Methane Activation and Conversion of Methane to Fine Chemicals

研究代表者  
 馬場 俊秀 (BABA TOSHIHIDE)  
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
 研究者番号：50165057

## 研究成果の概要：

新しいプロピレン合成法を見出した。そのひとつは、銀イオン交換を用いたエチレン共存下でのメタン転化反応である。もうひとつはプロトン交換ゼオライトによるエチレン転化反応である。

銀イオン交換ゼオライトではメタンが不均等解離し、 $\text{CH}_3^+$ が生成する。これは400℃付近でエチレンと反応して $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ を生成する。メタンが転化していることは、 $^{13}\text{CH}_4$ と $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ とを反応させると $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ が生成することから支持された。一方、プロトン交換ゼオライトでは $\text{C}_3\text{H}_6$ が生成し、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ が生成しない。この結果はプロトン交換ゼオライトではエチレンからプロピレンが生成していることを示している。

## 交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 6,400,000  | 1,920,000 | 8,320,000  |
| 2007年度 | 4,500,000  | 1,350,000 | 5,850,000  |
| 2008年度 | 4,500,000  | 1,350,000 | 5,850,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 15,400,000 | 4,620,000 | 20,020,000 |

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：メタン，活性化，エチレン，プロピレン，銀イオン，ゼオライト，芳香族炭化水素

## 1. 研究開始当初の背景

銀イオン交換ゼオライトに生成した  $\text{Ag}_n^+$  によって、水素分子が可逆的に不均等解離することを見出している。すなわち、 $\text{Ag}_n^+$  に水素が吸着すると、酸性プロトンと銀ヒドリド種 ( $\text{Ag}_n\text{-H}$ ) が共に  $^1\text{H MAS}$

NMR 測定で観測される。生成したこれらの化学種の量は、水素圧の変化に伴って可逆的に変化した。

$\text{Ag}_n^+$  によって  $\text{CH}_4$  の C-H 結合も不均等解離が 150℃ 付近から起こる。排気処理をした銀イオン交換ゼオライトに  $\text{CH}_4$  を吸着させると、 $\text{CH}_4$

と  $Ag_n^+$  とが反応して  $Ag_n-H$  が生成した。この実験結果は、 $CH_4$  の C-H 結合が不均等解離を起こし、 $CH_3^+$  を生成している証拠であり、他に例を見ない。

ここで生成する  $CH_3^+$  は反応性が高いので、右の図に示すように電子が豊富なエチレンと反応を起こす

## 2. 研究の目的

ゼオライトに生成した銀イオンクラスター( $Ag_n^+$ )をはじめとする金属イオン種を触媒として、メタンの新規活性化法を開発する。即ち、 $CH_4$  から生成した  $CH_3^+$  を反応中間体として、メタンを工業化学原料へ選択的に化学変換することを目指し、以下の全体構想に基づいて研究を進める。

[1] 銀イオンをはじめとする金属イオン交換ゼオライトにより、メタンを用いる選択的メチル化反応を開発する。

[2] メタンの活性化機構、および各種生成物の生成機構を明らかにする。

[3] メタンの活性化法をアルカン(R-H)の活性化に応用し、R-H からカルベニウムイオン( $R^+$ )を生成させ、それを反応中間体とする新規な反応を開発する。

## 3. 研究の方法

### (1) メタン転化反応における各種金属イオン交換ゼオライトの活性

各種金属イオン交換ゼオライトによってエチレン共存下でメタンが転化することは、予備実験でわかっている。この反応ではエチレン単独の転化反応等が併発するので、それぞれの触媒の性能を評価することが難しい。そこで、副反応が起こりにくいメタンとベンゼンとの反応によるトルエン生成反応を用いる。また、この反応はメタンが活性化されて生成した  $CH_3^+$  がベンゼン環を攻撃することによって反応が進行すると考えられるので、メタン転化速度がメタン活性化の尺度となる。反応は常圧固定床流通系反応装置で行う。メタンおよびベンゼン等の芳香族炭化水素の分析はガスクロマトグラフで行う。これらの装置は既に設備されている。

### (2) $^{13}CH_4$ とエチレンとの反応

(1)の実験でメタンの活性化に優れていた触媒を用いて  $^{13}CH_4$  とエチレンとの反応を行い、

$^{13}C$  でラベルされたプロピレンが生成することを示す。分析は既に設備されているGC-MSで行う。また、エチレン単独からもプロピレンが生成するので、生成したプロピレンのうち  $^{13}C$  の含まれる割合を調べる。その割合は触媒に用いた金属イオンの種類に依存することが予想される。

更に、 $^{13}CH_4$  とエチレンとの反応ではプロピレンよりも高級炭化水素、例えばベンゼンやトルエンが生成することが予想されるので、 $^{13}C$  が含まれる炭化水素と  $^{13}C$  のそれぞれの割合を調べる。この実験によって生成する炭化水素の反応経路を推定する。

上記反応を行うために、新たに閉鎖循環系反応装置を設備することが必要である。

### (3) $^{13}CH_3-C_6H_5$ における $^{13}C$ の移動反応および $^{13}CH_4$ とベンゼンとの反応

銀イオン交換ゼオライトおよび(2)の実験で用いた金属イオン交換ゼオライトを触媒として、 $^{13}CH_3-C_6H_5$  分子中で  $^{13}C$  の移動反応が起こることを示す。反応はこの研究で製作する閉鎖循環系反応装置で行う。ここで、ゼオライト触媒に  $^{13}CH_3-C_6H_5$  を接触させるとトルエンの不均化反応を併発することが予想される。そのためトルエンの他にベンゼンとキシレンが生成すると予想される。

トルエン中の  $^{13}C$  の位置とその存在する割合は、 $^{13}C$  NMR 測定によって決定する。そのためにトルエンをベンゼンとキシレンとから分離することが不可欠である。これらの芳香族炭化水素を分離できるカラム充填剤 (Benton-34) が知られている。そこでこの充填剤を入れたカラムをTCDのガスクロマトグラフに装着し、TCDの検出器から出てきたトルエンを捕集する。この方法によってトルエンを分離し、 $^{13}C$  NMR 測定をおこなう。

また、 $^{13}CH_4$  とベンゼンとの反応を行う。この実験ではトルエン中に  $^{13}C$  が含まれていることを示し、トルエンのメチル基ばかりでなくベンゼン環にも  $^{13}C$  が存在することを示す。更に、 $^{13}C$  が存在する位置とその割合を定量的に示す。

以上の実験結果を基に、 $^{13}CH_3-C_6H_5$  における  $^{13}C$  の移動反応の反応機構を推定する。

## 4. 研究成果

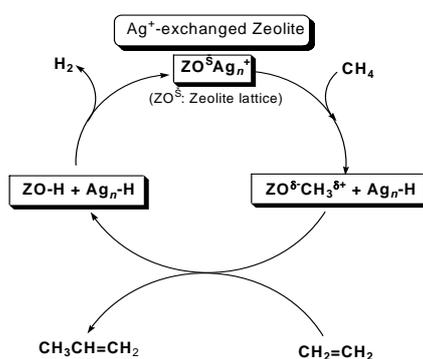
(1)  $Ag^+$  交換ゼオライトによるメタンの活性化

水素分子の H-H 結合が不均等解離を起こしたように、銀イオンクラスター ( $\text{Ag}_n^+$ ) によってメタンの C-H 結合が不均等解離を起こした。Ag-Y に  $150^\circ\text{C}$  でメタンを接触させた後、メタンが共存する状態で  $^1\text{H}$  MAS NMR 測定を室温で行なうと、 $0.4\text{ppm}$  と  $-0.1\text{ppm}$  にそれぞれシグナルが観測される。ここで  $-0.1\text{ppm}$  のシグナルが Ag-Y にメタンを吸着させた時だけ観測される。この結果はメタンを吸着させると  $\text{Ag}_n\text{-H}$  が生成したことを示している。従って、 $\text{Ag}_n^+$  によってメタンの C-H 結合が不均等解離を起こすと結論できる。



こうした現象は、これまでに赤外分光法などの測定方法ではわからなかった新しい現象である。なお、 $0.4\text{ppm}$  のシグナルは Na-Y や H-Y にメタンを吸着させた時にも、観測物理吸着した  $\text{CH}_4$  のプロトンに起因する。

## (2) 銀イオン交換ゼオライトによる $^{13}\text{C}$ $\text{CH}_4$ とエチレンとの反応



メタンの C-H 結合がゼオライト中の銀イオンクラスターによって不均等解離するという事実は重要である。それはメタンから  $\text{CH}_3^{\delta+}$  が生成するのであれば、Scheme に示すようにエチレンと反応を起こして、プロピレンを生成する可能性があるからである。

そこでメタンが転化していることを明らかにするため、メタンには  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_4$  を用いてエチレンとの反応を行った。触媒には Ag-Y、Ag-A、Ag-ZSM-5 を使い、エチレン同士の反応を抑えるために、 $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_4$  量はエチレンに対

して大過剰に用いた。

反応温度  $400^\circ\text{C}$  で反応を行った結果を表 2 に示した。いずれの銀イオン交換ゼオライトを用いてもプロピレンが生成した。生成したプロピレンには  $^{13}\text{C}$  の存在が確認され、 $^{13}\text{C}$  でラベルされたプロピレンは 1 つの  $^{13}\text{C}$  を含む  $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$  であった。したがって、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$  は  $^{13}\text{CH}_4$  とエチレンとの反応が進行することによって生成していると結論できる。

他の生成物としてエタンが生成した。しかし、この分子中には天然存在比以上に  $^{13}\text{C}$  を含むものは観測されなかった。このことはメタンの転化によってエタンが生成していないことを示している。

メタンを活性化する  $\text{Ag}_n^+$  の再生は、反応で生成した酸性プロトン ( $\text{ZO-H}$ ) と  $\text{Ag}_n\text{-H}$  との反応によって起こる。ここで  $\text{Ag}_n\text{-H}$  と  $\text{ZO-H}$  との反応は、 $\text{Ag}^+$  交換ゼオライトによって水素分子が可逆的に不均等解離を起こすことから理解できる。

表 2 Ag<sup>+</sup> 交換ゼオライトによる  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  との反応

| 触媒   | Ag(51%)-Y | Ag(60%)-A | Ag-ZSM-5 <sup>a)</sup> | H(100%)-ZSM-5 |
|--|-----------|-----------|------------------------|---------------|
| 分圧 / kPa   |           |           |                        |               |
| $^{13}\text{C}$ $\text{CH}_4$                                      | 39.4      | 38.8      | 39.5                   | 39.5          |
| $\text{C}_2\text{H}_4$   | 1.21      | 1.12      | 0.412                  | 0.399         |
| 転化率 / mol%   |           |           |                        |               |
| $\text{C}_2\text{H}_4$   | 10        | 37        | 10                     | 0.8           |
| 選択率 / mol%   |           |           |                        |               |
| $\text{C}_3\text{H}_6$   | 35        | 72        | 0                      | 10            |
| $\text{C}_2\text{H}_6$   | 65        | 28        | 100                    | 71            |
| $\text{C}_4\text{H}_8$   | 0         | 0         | 0                      | 19            |
| (一つの $^{13}\text{C}$ でラベルされたプロピレンの割合 / %)                          |           |           |                        |               |
| $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ in $\text{C}_3\text{H}_6$ | 86        | 80        | 87                     | 6             |

触媒: 0.1 g, 反応温度:  $400^\circ\text{C}$ , 反応時間: 1 分。  
反応器容積:  $408\text{ cm}^3$ . ( ) は  $\text{Ag}^+$  の交換率を示す。

a)  $\text{Ag}^+ / \text{Al}^{3+} = 0.17$

## (3) H<sup>+</sup> 交換ゼオライトによるエチレン共存下での $^{13}\text{C}$ $\text{CH}_4$ 転化反応

H<sup>+</sup> 交換ゼオライト、例えば H-ZSM-5 でもプロピレンやエタンが生成した。しかし、生成したこれらの化合物には天然存在比以上の  $^{13}\text{C}$  が含まれてこない。従って、H-ZSM-5 などのプロトンではメタンの転化反応が進行しない。即ち、H-ZSM-5 ではメタンを活性化することができないことを示している。

更に、エタンにも  $^{13}\text{C}$  が含まれないことから、エタンの生成にはメタンが関与していないことが解る。

重要なことは、H-ZSM-5 をはじめとするプロトン交換ゼオライトでは、プロピレンが生成するものの、その分子中には  $^{13}\text{C}$  が含まれてこないことである。H-ZSM-5 によってエチレンだけが反応するという事実は、生成すると考えられる  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  が、メタンの C-H 結合を攻撃していないことを示している。

この機構に従えば、H-ZSM-5 のような H<sup>+</sup>交換ゼオライトでもメタンとエチレンとの反応が進行するはずである。しかしメタンの転化反応が進行しないのは、超強酸を用いた時のプロピレン(プロパン)の生成機構が、Ag<sup>+</sup> 交換ゼオライトを触媒とした場合とでは異なっていることを示している。重要なことは、エチレンではなく反応性の低い化合物、すなわち  $\text{CH}_4$  を活性化することが必要不可欠であることを示唆している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Fei-Yee Yeoh, Akihiko Matsumoto, Yoshiyuki Iwase, Toshihide Baba, Characterization of Acidic Property of Sulfo-group Functionalized Microporous and Mesoporous Silica by Adsorption Microcalorimetry, *Catal. Today*, **132**, 46-51 (2008). 査読 有
- ② Toshihide Baba, Koji Inazu, Toru Koyama, Akihiko Matsumoto, New Synthetic Methods for Propene Production Using Zeolite Catalysts, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **53**, 1219-1222 (2008). 査読 有
- ③ Koji Inazu, Toru Koyama, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Propene Production from Ethene and Methane Using silver and Proton-exchanged Zeolite Catalysts, *J. JPN Petro. Inst.*, **51**, 205-216 (2008). 査読 有
- ④ Fei-Yee YEOH, Akihiko MATSUMOTO, Yoshiyuki IWASE, Toshihide BABA, Preparation and Characterization of Sulfo-functionalized Ordered Mesoporous Silica, *Ads. Sci. Technol*, **26**, 479-490 (2008).

査読 有

- ⑤ Koji Inazu, Vu Duc Nam, Takahiro Asato, Hiroshi Okochi, Yoshiharu Hisamatsu, Takaaki Kobayashi, Toshihide Baba, Atmospheric Occurrence of 2-Nitrobenzanthrone Associated with Airborne Particles in Central Tokyo, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **28**, 562-577 (2008). 査読 有
- ⑥ Yasuyoshi Iwase, Takaaki Kobayashi, Koji Inazu, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Reaction Kinetics of Methanol Carbonylation to Methyl Formate Catalyzed  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -exchange Resin, *Catal. Lett.*, **118**, 146-150 (2007). 査読 有
- ⑦ Dilshad Masih, Takaaki Kobayashi and Toshihide Baba, Hydrothermal Synthesis of Pure ZSM-22 under Mild Conditions, *Chem. Comm.*, 3303-3305 (2007). 査読 有
- ⑧ Zhixiong You, Koji Inazu, Toshihide Baba, Electronic and Structural Promotion of Barium Hexaaluminate as a Ruthenium Catalyst Support for Ammonia Synthesis, *J. Catal.*, **251**, 321-331 (2007). 査読 有
- ⑨ Toshihide Baba, Yasuyoshi Iwase, Koji Inazu, Dilshad Masih, Akihiko Matsumoto, Catalytic Properties of Silver-exchanged Zeolites for Propene Production by Conversion of Methane in the Presence of Ethene, *Micropor. Mesopor. Mater.* **101**, 142-147 (2007). 査読 有
- ⑩ Hiroyuki SUGA, Daisuke ISHIMOTO, Satoshi HIGUCHI, Motoo OHTSUKA, Tadashi ARIKAWA, Teruko TSUCHIDA, Toshihide BABA, Dipole-LUMO/Dipolarophile-HOMO Controlled Asymmetric Cycloadditions of Carbonyl Ylides Catalyzed by Chiral Lewis Acids, *Org. Lett.*, **9**, 4359-4362 (2007). 査読 有
- ⑪ Toshihide Baba, Koji Inazu, Yasuyoshi Iwase, Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **172**, 425-428 (2007). 査読 有
- ⑫ Toshihide Baba, Koji Inazu, Heterolytic Dissociation of C-H Bond of Methane over Ag<sup>+</sup>-exchanged Zeolites and Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in the Presence of Ethene or Benzene, *Chem. Lett. High Light Review*, **35**, 142-147 (2006). 査読 有
- ⑬ Akihiko Matsumoto, Fei-Yee Yeoh, Shunsuke, Fujihara, Kazuo Tsutsumi,

Toshihide Baba, Acidic Character and Catalytic Activity of Sulpho-functionalized Porous Silica with an Ordered Structure, *Ads. Sci. Technol.*, **24**, 450-459 (2006). 査読有

⑭ Hiroshi Oikawa, Yasunori Shibata, Koji Inazu, Yasuyoshi Iwase, Kazuhito Murai, Toshihide Baba, Highly Selective Conversion of Ethene to Propene over SAPO-34 as a Solid Acid Catalyst, *Appl. Catal. A General*, **312**, 181-185 (2006). 査読有

⑮ Kazuhiro Takanabe, Ken-ichi Aika m Koji Inazu, Toshihide Baba, K. Seschan, Leon Lefferts, Steam Reforming of Acetic Acid as a Biomass Derived Oxygenate: Bifunctional Pathway for Hydrogen Formation over Pt/ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *J. Catal.*, **243**, 263-269 (2006). 査読有

[学会発表] (計6件)

① Koji Inazu, Shoko Sato Ken-ichi Aika, Toshihide Baba, Effect of Cesium on Hydrogen Adsorption to magnesia-Supported Rethenium Catalysts for Ammonia Synthesis, 14th International Congress on Catalysis (Korea), PII-25-19 (2008. 7. 25).

② Toshihide Baba, Koji Inazu, Yoshiyuki Iwase, Selective Conversion of Ethene to Propene over H<sup>+</sup>-exchanged Zeolites, 14th International Congress on Catalysis (Korea), PIII-51-20 (2008. 7. 26).

③ Toru Koyama, Koji Inazu, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Catalytic Propene Production from Ethene Using Small Pore Molecular Sieves, ICC 14 Pre-Symposium 50<sup>th</sup> Aniversary of the Catalysis Society of Japan (Kyoto), P 2042 (2008. 7. 20).

④ Toshihide Baba, Non phosgene reaction: Characteristics of Methoxycarbonylation of Aromatic Diamines with Dimethyl Carbonate to Dicarbamate Using Zinc Acetate Catalyst, The Netherlands-Japan Catalysis Seminar, "Catalysis Technology for Green and Sustainable Chemistry" 2006, Sophia University, (2006. 11.7).\_

⑤ Toshihide Baba, Koji Inadu, Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 in the Presence of Ethene or Benzene,

International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2006, OC-25 Yonago, Japan, (2006. 8. 3).

⑥ Toshihide Baba, Kazuhito Murai, Koji Inadu, Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene, Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology 2006, Tokyo, Japan, (2006. 7. 16).

[図書] (計4件)

① 馬場俊秀, 触媒学会, 触媒年鑑 触媒技術の動向と展望 プロピレンの合成法の現状とその触媒, (2008), 19-31 p.

② 馬場俊秀, シーエムシー出版, メタン高度化学変換技術集成, (2008), 276-289 p. 126-137 p.

③ 馬場俊秀, 講談社, 触媒便覧, (2008), 393-400 p.

④ 馬場俊秀, 技術情報協会, 触媒の劣化原因解明と防止対策 固体塩基触媒の特徴とその利用法, (2006), 126-137 p.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

馬場俊秀 (BABA TOSHIHIDE)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究  
教授  
研究者番号 : 50165057

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し